

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-169567

(43) 公開日 平成7年(1995)7月4日

(51) IntCl.⁴
H05B 33/04

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数22 FD (全19頁)

(21) 出願番号 特願平5-343835

(22) 出願日 平成5年(1993)12月16日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 東海林 弘

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 弘中 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 松浦 正英

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 井理士 渡辺 喜平 (外1名)

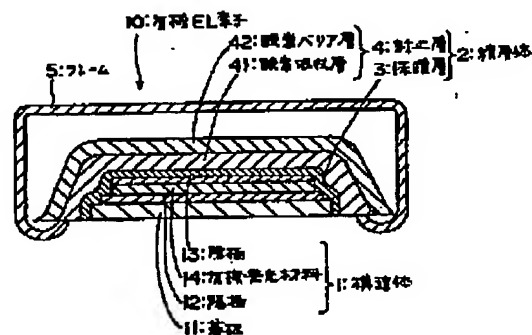
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【目的】 酸素や水分による発光特性の劣化を防止して、長期に亘って安定な発光特性が維持され、長寿命の有機EL素子を提供する。

【構成】 陽極12、有機発光材料14および陰極13からなる構造体1の外側に積層体2として、保護層3並びにその外側に酸素吸収層41および酸素バリア層42からなる封止層4を積層する。



(2)

特開平7-169567

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に、有機発光材料を挟持してなる構造体、並びに、その構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において、前記積層体の封止層が、酸素バリア層および酸素吸収層からなる二重層の組を、一組以上有するものであることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 前記酸素バリア層および酸素吸収層からなる二重層の組が前記互いに対向する一対の電極のうち陰極側の電極側に、酸素吸収層および酸素バリア層をこの順に積層したものであることを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。

【請求項3】 前記構造体が、基板、陽極、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層、陰極、保護層および封止層をこの順に有するものであり、かつ、その封止層が、酸素吸収層及び酸素バリア層をこの順に有する二重層の組を、一組以上有するものであることを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。

【請求項4】 その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において、

前記積層体の保護層および封止層の少なくとも一方が、酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料を含有するものであることを特徴とする有機EL素子。

【請求項5】 前記積層体の保護層が、酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料を含有するものである請求項1～3のいずれか1項記載の有機EL素子。

【請求項6】 前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質からなるものであることを特徴とする請求項4または5記載の有機EL素子。

【請求項7】 前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物、または周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物を酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質に10重量%以下の濃度で担持させたものであることを特徴とする請求項4または5記載の有機EL素子。

2

【請求項8】 前記周期律表第四周期の金属がF、Co、Ni、Mn、Cr、V、ZnもしくはCuの単体又はそれらの一種以上の合金であることを特徴とする請求項7記載の有機EL素子。

【請求項9】 前記周期律表第四周期の金属の合金が酸化コバルト（II）であることを特徴とする請求項8記載の有機EL素子。

【請求項10】 前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、炭素数が3～30の、一般または二級の炭素を持つ炭化水素を、周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物、または周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物を酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質に10重量%以下の濃度で担持させたもの、または活性炭に1重量%以下の濃度で含浸させたものであることを特徴とする請求項4または5記載の有機EL素子。

【請求項11】 前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム又は銀を、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質に5重量%以下の濃度で担持させたものであることを特徴とする請求項4または5記載の有機EL素子。

【請求項12】 その少なくとも一方が、透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において、

前記積層体の保護層が脱水剤を含有するものであることを特徴とする有機EL素子。

【請求項13】 前記積層体の保護層が脱水剤を含有するものであることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項記載の有機EL素子。

【請求項14】 前記積層体の保護層が固体の有機物であることを特徴とする請求項12または13記載の有機EL素子。

【請求項15】 前記脱水剤が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属からなるものであることを特徴とする請求項12～14のいずれか1項記載の有機EL素子。

【請求項16】 その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極の間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において、前記積層体の封止層が、無機組成

(3)

特開平7-169567

3

物を含有する光または熱硬化性樹脂からなるものであることを特徴とする有機EL素子。

【請求項17】 前記積層体の封止層が、無機組成物を含有する光または熱硬化性樹脂からなるものであることを特徴とする請求項1～15のいずれか1項記載の有機EL素子。

【請求項18】 前記無機組成物がシリカガラスであることを特徴とする請求項16または17記載の有機EL素子。

【請求項19】 その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極の間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および/または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において前記積層体の保護層および封止層の少なくとも一方が、酸素透過係数が $1 \times 10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有するものであることを特徴とする有機EL素子。

【請求項20】 前記積層体の保護層が、酸素透過係数が $1 \times 10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有するものであることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項記載の有機EL素子。

【請求項21】 前記積層体の封止層が、酸素透過係数が $1 \times 10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有するものであることを特徴とする請求項4～15記載の有機EL素子。

【請求項22】 前記積層体の封止層の外側に、さらに酸素透過係数が $1 \times 10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有することを特徴とする請求項1～18のいずれか1項記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機EL（電界発光）素子に関する。さらに詳しくは、主に、情報産業機器用の各種ディスプレイや発光素子に好適に用いられる、長期に亘って安定な発光特性が維持され、長寿命の有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機EL素子は、有機発光材料を一対の対向電極で挟んだ構造体で構成されており、一方の電極からは電子が注入され、他方の電極からは正孔が注入される。この注入された電子と正孔とが、発光層内で再結合するときに発光が生ずる。この有機EL素子は、その耐衝撃性や視認性の高さと、有機物の持つ発光色の多様性からフルカラーのフラットパネルディスプレイとして、またはLEDに代わるものとして期待され開発が進められている。

【0003】 このような有機EL素子は、連続または不

4

連続に一定期間駆動した場合、発光輝度、発光効率および発光の均一性等の発光特性が初期の場合に比べ著しく低下することが知られている。このような発光特性の劣化の原因としては、有機EL素子内に侵入した酸素による電極の酸化、駆動時の発熱による有機材料の酸化分解、また、有機EL素子内に侵入した空气中に水分による電極の酸化、有機物の変性等を挙げることができる。さらに酸素や水分の影響で構造体の界面が剥離したり、駆動時の発熱や駆動時の環境が高湿であったこと等が引き金となって、各構成要素の熱膨張率の違いにより構造体の界面で応力が発生し、界面が剥離する等の構造体の機械的劣化をその原因として挙げることができる。

【0004】 このような発光特性の劣化を防止する発明として、①有機EL素子の積層構造体の外表面に電気絶縁性無機化合物からなる保護膜を設け、この保護膜の外側に、電気絶縁性ガラス、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等の電気絶縁性高分子化合物および電気絶縁性気密流体からなる群から選択される物質からなるシールド層を設けた封止方法（特開平5-89959号公報）、②背面基板および水分吸収体を有する固体状またはゲル状の絶縁性材料により薄膜EL素子が封止されてなる薄膜ELパネル（特開平2-12792号公報）、③EL素子を箱詰めにして、その中に五酸化二リンをEL素子に触れないように共有させる方法（特開平3-261091号公報）、および④EL素子をフルオロカーボン油に沈め、そのフルオロカーボン油中に脱水剤を混ぜ、水分を除く方法（特開平5-41281号、及び114486号公報）、および⑤光硬化性樹脂を用いた、気密性が高く耐湿性のある封止技術（特開平5-182759号公報）等が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記①の封止方法では、酸素についての封止の効果が必ずしも十分に満足できるものではなく、②の薄膜ELパネルでは、やはり酸素についての封止の効果が不十分であり、③の方法では、EL素子を箱詰めにし、その中に五酸化二リンの入った別の容器を作らなければならないので素子の作製が煩雑であり、また五酸化二リンはEL素子の電極や有機物と激しく反応するため、耐衝撃性を考慮しなければならないので、実用的ではなく、④の方法では、フルオロカーボン油は液体であるため、封止の際取扱いが困難であり、また、破壊の際に液漏れの危険があるため実用的ではなく、また、⑤の方法では、このような樹脂の硬化時の収縮や、EL素子と封止層との膨張率の違い（温度サイクル）により、素子が機械的に劣化、延いては破壊するという問題があった。本発明は上述の問題に鑑み込まれたもので、酸素や水分による発光特性の劣化を防止して、長期に亘って安定な発光特性が維持され、長寿命の有機EL素子を提供することを目的とする。また、温度サイクルによる素子の機械的劣化を防止して、

(4)

特開平7-169567

5

長期に亘って安定な発光特性が維持され、長寿命の有機EL素子を提供することを他の目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に、有機発光材料を挟持してなる構造体、並びに、その構造体の外側に配設した保護層および/または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において、前記積層体の封止層が、酸素バリアー層および酸素吸収層からなる二重層の組を、一組以上有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0007】また、前記酸素バリアー層および酸素吸収層からなる二重層の組が前記互いに対向する一対の電極のうち陰極側の電極側に、酸素吸収層および酸素バリアー層をこの順に積層したものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0008】また、前記構造体が、基板、陽極、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層、陰極、保護層および封止層をこの順に有するものであり、かつ、その封止層が、酸素吸収層及び酸素バリアー層をこの順に有する二重層の組を、一組以上有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0009】また、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および/または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において、前記積層体の保護層および封止層の少なくとも一方が、酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料を含有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0010】また、前記積層体の保護層が、酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料を含有するものである有機EL素子が提供される。

【0011】また、前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質からなるものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0012】また、前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物、または周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物を酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質に10重量%以下の濃度

6

で担持させたものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0013】また、前記周期律表第四周期の金属がFe, Co, Ni, Mn, Cr, V, ZnもしくはCuの単体又はそれらの一種以上の合金であることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0014】また、前記周期律表第四周期の金属の合金が酸化コバルト（II）であることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0015】また、前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、炭素数が3〜30の、一級または二級の炭素を持つ炭化水素を、周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物、または周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物を酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質に10重量%以下の濃度で担持させたもの、または活性炭に1重量%以下の濃度で含浸させたものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0016】また、前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム又は銀を、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質に5重量%以下の濃度で担持させたものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0017】また、その少なくとも一方が、透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および/または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において、前記積層体の保護層が脱水剤を含有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0018】また、前記積層体の保護層が脱水剤を含有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0019】また、前記積層体の保護層が固体の有機物であることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0020】また、前記脱水剤が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属からなるものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0021】また、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極の間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および/または封止層からなる積層体を有する

(5)

特開平7-169567

7

有機EL素子において、前記積層体の封止層が、無機組成物を含有する光または熱硬化性樹脂からなるものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0022】また、前記積層体の封止層が、無機組成物を含有する光または熱硬化性樹脂からなるものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0023】また、前記無機組成物がシリカガラスであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0024】また、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極の間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において前記積層体の保護層および封止層の少なくとも一方が、酸素透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0025】また、前記積層体の保護層が、酸素透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0026】また、前記積層体の封止層が、酸素透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0027】さらに、前記積層体の封止層の外側に、さらに酸素透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有することを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0028】以下、本発明に用いられる有機EL素子の構成を説明する。まず、本発明に用いられる有機EL素子の構造体について説明する。その構成は、特に限定されるものではなく任意の構成を採ることができる。たとえば、陽極／発光層／陰極、陽極／正孔注入層／発光層／陰極、陽極／発光層／電子注入層／陰極、又は陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極を挙げることができる。また各層が複数の層の積層体でもよいし、複数の材料の混合層でもよい。これらの有機物各層はたとえば特開平5-028659号に提案された有機物を入れたポット、フィラメント等により抵抗加熱方式にて加熱して蒸発させ、かつ、その蒸発させた有機物を一方の電極上に堆積させて有機物層を形成する方法を用いて形成することができる。各層の厚さは特に限定されるものではない。陰極の電極を除いた各層の厚さは通常5nm～5μmである。また材料は通常有機EL素子に使用されるものなら特に限定されない。以下、具体的に、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極からなる有機EL素子の構造体について説明する。

【0029】①基板

本発明に用いられる有機EL素子の構造体は、基板上に

8

て形成することが好ましい。本発明に用いられる基板は、透明性を有するものが好ましく、具体的にはガラス、透明プラスチック、石英などを挙げることができる。

【0030】②電極

本発明に用いられる電極は、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極（陽極及び陰極）からなる、透明または半透明とするのは透明性を得るためである。

②-1 陽極

本発明に用いられる陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものを好適に用いることができる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性を有した透明材料または半透明材料を挙げることができる。この陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作成することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下とすることが好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選ぶことができる。

【0031】②-2 陰極

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものを好適に用いることができる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/(Al:O₂)、インジウム、希土類金属などを挙げることができる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作成することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下とすることが好ましく、膜厚は通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ぶことができる。なお、このEL素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方を透明又は半透明とすることが、電極自体が発光を透過して、発光の取り出し効率を向上させるため好ましい。

【0032】③発光層

発光層の材料として使用可能な有機化合物としては、特に限定はないが、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物等を挙げることができる。

【0033】具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものを挙

(6)

特開平7-169567

9

2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール、4, 4'-ビス(5, 7-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4, 4'-ビス[5, 7-ジ(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン、2, 5-ビス[5- α , α -ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフエン、2, 5-ビス[5, 7-ジ(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3, 4ジオフエニルチオフエン、2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン、4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-[2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ビニル]ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト[1, 2-d]オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2-2'-(*p*-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-[2-(4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤を挙げることができる。さらに、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1971, 628~637頁および640頁に列挙されている。

【0034】前記キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ペンゾ[*f*]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン]等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やリチウムエントリジオン等を挙げることができる。

【0035】また、前記スチルベン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチルベンゼン、1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-

10

メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼン等を挙げることができる。

【0036】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチルベン系化合物も蛍光増白剤の材料として用いることができる。その代表例としては、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ビレニル)ビニル]ピラジン等を挙げることができる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も蛍光増白剤の材料として用いることもできる。

【0037】さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、およびスチルベン系化合物等以外に、例えば12-フタロペリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713(1988年))、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、ナフタルイミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチルルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際公開公報W90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物等も、蛍光増白剤の材料として用いることができる。

【0038】本発明では、特に蛍光増白剤の材料として、芳香族ジメチリデン系化合物(欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの)を用いることが好ましい。具体例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン、4, 4'-フェニレンジメチリデン、2, 5-キシレンジメチリデン、2, 6-ナフチレンジメチリデン、1, 4-ビフェニレンジメチリデン、1, 4-*p*-テレフェニレンジメチリデン、9, 10-アントラセンジイルジメチリデン、4, 4'-ビス(2, 2-ジ-*t*-ブチルフェニル)ビフェニル、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニル)ビフェニル等、およびそれらの誘導体を挙げることができる。

(7)

特開平7-169567

11

【0039】このようにして形成される発光層の厚さについては特に限定はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm～5μmの範囲が好ましい。有機EL素子における発光層は、電界印加時に、陽極または正孔注入層から正孔を注入することができ、かつ陰極または電子注入層から電子を注入することができる注入機能、注入された電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能等を有している。なお、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさとの間には違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方を移動させることが好ましい。

【0040】④正孔注入層

必要に応じて設けられる正孔注入層の材料としては、従来より光伝導材料の正孔注入材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。正孔注入層の材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいづれかを有するものであり、有機物あるいは無機物のどちらでもよい。

【0041】具体例としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリーラルカン誘導体（米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリーラルアミン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-3

12

5702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,526,501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号明細書等に開示のもの）、ステリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、ステルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47648号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4,950,950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

【0042】正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ボルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報等に開示のもの）、芳香族第三級アミン化合物およびステリルアミン化合物（米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0043】上記ボルフィリン化合物の代表例としては、ボルフィン、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィン銅(II)、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィン亜鉛(II)、5,10,15,20-テトラキス（ペンタフルオロフェニル）-21H,23H-ボルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニクロリド、フタロシアニン（無金属）、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛

(8)

特開平7-169567

13

フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、Mgフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等を挙げることができる。

【0044】また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル、N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス-(3-メチルフェニル) - [1, 1' -ビフェニル] - 4, 4' -ジアミン、2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) シクロヘキサン、N, N, N', N' -テトラ-*p*-トリル-4, 4' -ジアミノフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) - 4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル) フェニルメタン、ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) フェニルメタン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル) - 4, 4' -ジアミノビフェニル、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニルエーテル、4, 4' -ビス(ジフェニルアミノ) クオードリフェニル、N, N, N-トリ(*p*-トリル) アミン、4-(ジ-*p*-トリルアミノ) - 4' - [4(ジ-*p*-トリルアミノ) スチリル] スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル) ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール等を挙げることができる。また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物も、正孔注入層の材料として使用することができる。

【0045】正孔注入層としての厚さは特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この正孔注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0046】⑤電子注入層
必要に応じて設けられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0047】具体例としては、ニトロ置換フルオレンン誘導体、特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同63-104061号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3(1988)p. 681等に記載されているジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、Japanese Journal of Applied Physics, 27, L 269(1988)、特開昭60-69657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報等に記載されているフルオレニリデンメタン誘

14

導体、特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体およびアントロン誘導体、Appl. Phys. Lett., 55, 15, 1489や前述の第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物等が挙げられる。なお、特開昭59-194393号公報では前記電子伝達性化合物を発光層の材料として開示しているが、本発明者の検討によれば、電子注入層の材料としても用いることができることが明らかとなった。

【0048】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、具体的にはトリス(8-キノリノール) アルミニウム、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール) アルミニウム、トリス(5, 7-ジプロモ-8-キノリノール) アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール) アルミニウム等や、これらの金属錯体の中心金属が1n, Mg, Cu, Ca, Sn, またはPbに置き代わった金属錯体等も電子注入層の材料として用いることができる。その他に、メタルフリーあるいはメタルフタロシアニンまたはそれらの末端がアルキル基、スルホン基等で置換されているものも望ましい。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入層の材料として用いることができる。

【0049】電子注入層としての厚さは特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この電子注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0050】次に、本発明に用いられる積層体(保護層および/または封止層)について、各発明ごとに図面を参照しながら具体的に説明する。保護層は、有機EL素子の作製時、電極端子取り付けの際の機械的障害および、酸素、水分の影響を防止するために使用される。封止層は、恒久的に外部の酸素、水分の影響を防ぐために使用される。

【0051】1. 第一の発明

第一の発明の有機EL素子は、図1に示すように、積層体2として構造体1の外側に保護層3を介して封止層4を配設されている。この封止層4は、酸素吸収層41および酸素バリア層42を一組とした二重層の一組以上から構成されている。以下、保護層3及び封止層4についてさらに具体的に説明する。

【0052】1) 保護層

封止層4を構成する材料自体の化学的性質から、またはその積層時の物理的接触から下甸の構造体1に損傷を与えることがなければ必ずしも設ける必要はないが、構造体1の損傷を最小限におさえるという観点から設けることが好ましい。第一の発明の好ましい態様では、まず上述した構造体の外表面に電気絶縁性無機化合物からなる

(9)

特開平7-169567

15

保護層を設ける。保護層は、少なくとも対向電極の主表面上に設けられていけばよいが、構造体の外表面全面に設けられていることが特に好ましい。また、構造上、対向電極が発光層、正孔注入層または電子注入層のいずれかの層の主表面の一部に設けられている有機EL素子では、少なくとも、対向電極の下地となった層の主表面のうちで対向電極が設けられていない部分上と、対向電極の主表面上とに保護層を設けることが好ましい。保護層の材料である電気絶縁性無機化合物は、物理蒸着法（以下、PVD法ということがある）により成膜可能な電気絶縁性のものであればよく、具体例としてはMgO、GeO、Al₂O₃、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、SiO₂、酸化チタン等の酸化物や、AlN、BN、Si₃N₄、Li₃N等の窒化物、SiC、TiC等の炭化物、SrS、EuS、CuS、ZnS等の硫化物、またはMgF₂、Mg(OH)₂、BaSO₄等、各種の電気絶縁性無機化合物を挙げることができる。これらの電気絶縁性無機化合物のうち、反応性蒸着法等により比較的マイルドな条件で成膜可能なGeO、MgO、Al₂O₃、NiO等の金属酸下物が特に好ましい。

【0053】電気絶縁性無機化合物からなる保護層は、用いる無機化合物に応じたPVD法により設けることができる。保護層を設けた側を発光面とする場合には、有機EL素子からのEL光に対する透光性に優れた保護層が得られるように材料および形成方法を選択する。PVD法としては種々の方法が知られているが、真空蒸着法またはスパッタ法を適用することが好ましい。それらは例えば以下のように細分することができるが、いずれの手法であっても適用することができる。

a. 真空蒸着法

抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、高周波誘導加熱法、反応性蒸着法、分子線エビタキシー法、ホットウォール蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法等

b. スパッタ法

2極スパッタ法、2極マグネトロンスパッタ法、3極および4極プラズマスパッタ法、反応性スパッタ法、イオンビームスパッタ法、またはこれらを組合せた方法等

【0054】保護層の形成は、保護層を設けようとする構造体を構成している有機物が変性しないように行うことが好ましい。有機物が変性しないための条件は、その種類、換言すればその有機物が有する耐熱性などの特性により異なるが、一般に有機物の温度を200℃以下に保つことが好ましく、さらには100℃以下に保つことが好ましい。もちろん、発光層等用の有機物として高分子化合物のように熱に強い材料を使用したときは、この限りでない。以下に、方法別に好ましい形成条件を述べる。

①真空蒸着法

16

このなかでも好ましい方法は反応性蒸着法、電子ビーム蒸着法であり、例えば反応性蒸着法で金属酸化物(MgO)からなる保護膜を形成する場合を例にとると、蒸着時間は2時間以下、好ましくは1時間以下がよい。さらに好ましくは2.0分以下がよい。蒸着前の真空チャンパー内の真空度は 1×10^{-3} Pa以下、特に 6×10^{-3} Pa以下が好ましく、その後真空チャンパー内に酸素および/または水蒸気を導入した段階では真空チャンパー内の圧力を 7×10^{-3} Pa以上、好ましくは 1×10^{-3} Pa以上にし、この後、蒸着原料である金属Mgを1000℃以下に加熱して蒸着する。蒸着速度は10 nm/秒以下、特に3 nm/秒以下が好ましい。

②スパッタ法

スパッタ法は、イオンでターゲットから堆積させたい物質をはじき出すため、一般に真空蒸着法よりもエネルギーが高い。したがって真空蒸着法よりも条件は厳しい。スパッタ法の中で特に好ましい方法は反応性スパッタ法イオンビームスパッタ法である。反応性のイオンビームスパッタ法でMgOからなる保護膜を形成する（酸素のイオンビームで金属Mgをスパッタリングしかつ酸化する場合を例にとると、蒸着時間は1時間以下、好ましくは30分以下、さらに好ましくは10分以下がよい。また、酸素イオンの加速電圧は1200 V以下、特に600 V以下が好ましく、ビーム電流は500 mA以下、特に60 mA以下が好ましい。

【0055】上述のようにして形成される保護層の厚みは、蒸着速度と蒸着時間との兼ねあいで決まる。保護層は厚いほどその効果が期待できるが、厚い保護層を設けるためには蒸着時間を長くするか蒸着速度を早くしなければならない。これに伴って構造体中の有機物のダメージも大きくなる。したがって、保護層の厚みにも上限が必要となる。例えば反応性蒸着法でMgOを成膜する場合、最高の蒸着速度(10 nm/秒)で成膜すると有機物が受けるダメージが大きいため、この場合の蒸着時間は20分以下にする必要がある。そして、この時の膜厚の上限値は約12 μmである。一方、保護層の厚みの下限はその保護効果の有無により決まり、一般に約10 nm未満では導きすぎで保護層としての機能を十分に発揮することができない。なお、長寿命の有機EL素子を得るうえからは、保護層の形成過程での発光層や対向電極の特性劣化をできるだけ抑止することが好ましく、そのためには真空環境下で保護層を形成することが好ましい。そして同様の理由から、構造体を構成する発光層の形成から保護層の形成までを一連の真空環境下で行うことが特に好ましい。

【0056】また、本発明においては保護層の他の材料として、電気絶縁性高分子を好適に用いることができる。この電気絶縁性高分子化合物は、物理蒸着法（以下、PVD法ということがある）により成膜可能なもの、化学気相蒸着法（以下、CVD法ということがあ

(10)

特開平7-169567

17

る)により成膜可能なもの、またはパーフルオロアルコール、パーフルオロエーテル、パーフルオロアミン等のフッ素系溶媒に可溶なものであればよいが、透過度の小さなものが特に好ましい。各電気絶縁性高分子化合物の具体例としては、それぞれ以下のものを挙げることができる。

【0057】①PVD法により成膜可能な電気絶縁性高分子化合物

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド(二種類のモノマーを基板上に堆積させて重合させたもの。テクニカルジャーナル、1988、30、22参照)、ポリユリア(二種類のモノマーを基板上に堆積させて重合させたもの。テクニカルジャーナル、1988、30、22参照)、特開昭63-18964号公報に開示されているフッ素系高分子化合物、特開昭63-22206号公報に開示されているフッ素系高分子化合物、特開昭63-238115号公報に開示されているフッ素系高分子化合物、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、環状構造を有する含フッ素共重合体(特願平3-129852号公報参照)等。

【0058】②CVD法[プラズマ重合法(プラズマCVD)]により成膜可能な電気絶縁性高分子化合物

ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルトリメチルシラン、ポリメチルトリメトキシシラン、ポリシロキサン等。

【0059】③パーフルオロアルコール、パーフルオロエーテル、パーフルオロアミン等のフッ素系溶媒に可溶の電気絶縁性高分子化合物

特開昭63-18964号公報に開示されているフッ素系高分子化合物、特開昭63-22206号公報に開示されているフッ素系高分子化合物、特開昭63-238115号公報に開示されているフッ素系高分子化合物、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、環状構造を有する含フッ素共重合体(特願平3-129852号公報参照)等のフッ素系高分子化合物。

【0060】保護層は、用いる高分子化合物に応じて、それぞれPVD法(上記①の高分子化合物)、CVD法(上記②の高分子化合物)、キャスト法またはスピコート法(上記③の高分子化合物)により設けることができる。この場合の保護層の厚さは、用いる材料や形成方法にもよるが、10nm~100μmであることが好ましい。また、保護層を設けた側を発光面とする場合には、有機EL素子からのEL光に対する透光性に優れた保護層が得られるように材料及び形成方法を選択する。各方法による保護層の形成は、例えば以下のようにして

18

行うことができる。

・PVD法は無機電気絶縁性高分子の場合と同じ方法を用いることができる。成膜条件は原料及び適用するPVD法の種類により異なるが、例えば真空蒸着法(抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、高周波誘導加熱法)の場合は、蒸着前真空度は概ね 1×10^{-2} Pa以下好ましくは 6×10^{-3} Pa以下、蒸着源の加熱温度は概ね700℃以下好ましくは600℃以下、基板温度は概ね200℃以下好ましくは100℃以下であり、蒸着速度を50nm/秒以下好ましくは3nm/秒以下として成膜することが望ましい。

【0061】・CVD法

エチレン、プロピレン等の気体のモノマーをプラズマにより重合するプラズマ重合が好ましい。一般の熱分解CVDは基板温度が高くなるため不適である。

【0062】・キャスト法

原料をパーフルオロアルコール、パーフルオロエーテルまたはパーフルオロアミン等のフッ素系溶媒に溶解させ、この溶媒を構造体に展開した後、8~16時間風乾させることにより保護層を得る。乾燥時間は8時間以上であれば何時間でもよいが、16時間を超えて乾燥させても乾燥の程度に大きな差はないので不適である。乾燥時間は通算12時間程度が適当である。溶液中の原料の濃度は目的とする保護層の厚さに応じて適宜選択される。

【0063】・スピコート法

上記キャスト法の場合と同様にして得た溶液を、100~20000rpm好ましくは200~8000rpmで回転させている構造体上に適量滴下し、この構造体をそのままさらに5~60秒好ましくは10~30秒回転させた後、キャスト法の場合と同様にして乾燥させることにより保護層を得る。このときの溶液の滴下量は、構造体あるいは封止しようとする有機EL素子の大きさにより異なるが、通常のスライドガラスの大きさ(25×75×1.1mm)の構造体または有機EL素子で0.6~6ml、好ましくは0.5~3mlである。溶液中の原料の濃度はキャスト法の場合と同様に、目的とする保護層の厚さに応じて適宜選択されるが、その範囲はキャスト法の場合より狭く、膜厚の制御や膜の均一性等の点から、1~40g/100ml好ましくは4~20g/100mlである。

【0064】なお、キャスト法及びスピコート法のいずれの方法においても、風乾後に真空乾燥機等を用いて30~100℃好ましくは50~80℃で、1~24時間好ましくは8~16時間、さらに乾燥することが好ましい。

【0065】2) 封止層

①構成: 前記保護層3の上に構造体1の陰極13側に近い方から、陰極吸収層41と酸素バリアー層42とを、この順に有する二重層の組を一組以上積層する。

19

②膜厚：一組が数〜数百 μm が好ましい。

③積層方法：積層時の構造体の損傷をできるだけ抑える積層方法を採用することが好ましい。保護層と同様な積層方法を用いることができる。他には、高分子の塗布方法として知られている、浸漬法、スピンコーティング方法等を用いることができる。

④酸素吸収層：酸素吸収層41に用いられる材料としては、(i)イオン化ポテンシャルの小さい有機化合物、例えば電子写真感光体の正孔輸送材料、アミン系化合物、ヒドラゾン化合物等、(ii)酸素吸着性化合物、(iii)フッ素系化合物、例えばフッ素化炭化水素の不活性液体等、(iv)金属微粉末、例えば粒径が数 μm 程度のFe、Co、Ni、Cu、及びアルカリ金属、希土類金属等、仕事関数の小さい金属例えば、Al、In、Mg、Yb、Zn、Na、K等を挙げることができる。酸素の吸収層の形態としては、上記物質の単体の固体（蒸着膜、スパッター膜等）液体、または高分子への分散膜（ブチラール樹脂、PC、PS等）を挙げることができる。

⑤酸素バリアー層

酸素バリアー層としては、保護層として用いた金属化合物、窒化物、フッ化物、酸素透過係数の小さいことが知られている物質、例えばポリビニルアルコール、ブチルゴム、ポリエチレン、ポリニトリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン（サラン）、ナイロン6等のポリアミド系樹脂等、半導体素子のパッシベーション膜として公知な、Si系窒化物等を挙げることができる。酸素バリアー層の形態としては、上記物質の蒸着膜、スパッタ膜、高分子塗布膜等を挙げることができる。

⑥なお、この他に必要に応じてこの封止層4の外側にさらにガラスや樹脂によってフレーム5を設けてもよい。

【0066】2. 第二の発明

第二の発明の有機EL素子は、図2に示すように、積層体2の保護層3および/または封止層4の少なくとも一方が、酸素を吸着、吸蔵または消費する材料6を含有することを特徴とする。この第二の発明においては、保護層と封止層との厳密な区別をする必要はない。また一方だけを設けてもよい。なお、接着層7は、封止層として図形物を用いた場合、より強力に基板との封止を行うために使用することが好ましい。封止層を接着層と兼用させてもよい。これらの保護層および封止層のいずれか

（以下、保護封止層2'という）の中に酸素を吸着、吸蔵または消費する材料を含有させることにより、微量の素子の内部の酸素を吸着、吸蔵または消費させて、電極や有機材料への酸素の影響を防止する。接着層の中に酸素を吸着等する物質を含有させてもよい。酸素の吸着方法としては物理吸着、化学吸着のいずれでもよい。なお、酸素の吸蔵とは物理的または化学的に酸素が取りこまれることをいい、その方法としては、例えば包接、インターカレーション、吸着を挙げることができる。酸素

(11)

特開平7-169567

20

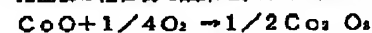
をの消費とは、化学反応による酸素の消費のことをいい、その方法としては、例えば水酸化、過酸化、水和などの酸素や配位を挙げることができる。保護封止層の形態としては、基板や構造体を被覆できるものであるならば特に制限はない。保護封止層が、金属の板状物、金属薄膜、樹脂製フィルム、樹脂成形品、ガラス製品からなる場合、酸素吸着剤等を塗布したり、マイクロカプセル化して、塗布、または蒸着させてもよい。また保護層および封止層の二つを区別して設けた場合、その間に挿入してもよい。また、保護封止層がゲル状、半ねり状、液状の物質からなる場合、酸素吸着剤等を混練して分散して使用することができる。また、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、または反応性の樹脂等を用いて保護封止層を作製する場合、酸素吸着剤等を原料に混練し、分散して使用することができる。保護封止層を基板に接着する場合、種々の接着剤を使用することができるが、接着剤の中に酸素吸着剤等を混練して使用してもよい。酸素吸着剤等の含有量は、保護封止層中10重量%以下であることが好ましい。10重量%を超えると、保護封止層の均一性が損なわれることがある。0.01〜5%がさらに好ましい。

【0067】酸素を吸着、吸蔵、または消費する材料としては、たとえば以下の物質を挙げることができる。

①酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ペントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア、活性炭（不活性ガス中120℃以上の温度で焼成したもの）が好ましい。）からなる群から選ばれる一以上の物質からなるもの

【0068】②周期律表第四周期の金属（Fe、Co、Ni、Mn、Cr、V、Zn、Cu）の微粉末、薄膜、その金属塩、もしくはその酸化物、または周期律表第四周期の金属（Fe、Co、Ni、Mn、Cr、V、Zn、Cu）、その金属塩もしくはその酸化物を酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ペントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア、活性炭（不活性ガス中120℃以上の温度で焼成したもの）が好ましい。）からなる群から選ばれる一以上の物質からなるものに担持した物質

担持する濃度は10重量%以下が好ましく5%以下がさらに好ましい。たとえば、酸化コバルト(II) CoO結晶を挙げることができる。この物質は、酸素を吸着する結晶性の化合物で酸素と以下の反応式で反応する。



【0069】③炭素数が3〜30の一級または二級の炭素を持つ炭化水素、たとえば、アルキルシクロヘキサン、アルカン、アルケン、クメン等を、周期律表第四周

(12)

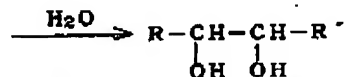
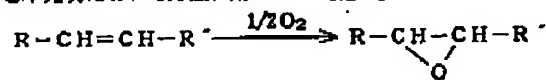
特開平7-169567

21

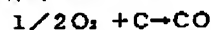
期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物、または周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物を、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質に10重量%以下の濃度で担持させたもの、又は活性炭に1重量%以下の濃度で含浸させた物質

【0070】④白金、パラジウム、ロジウム、ルチニウムまたは銀を、好ましくは5重量%以下（さらに好ましくは1重量%以下0.001重量%以上）の濃度で酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質に担持させた物質

【0071】このような物質を本発明において好適に用*



【0074】④の場合、②、③と同様の能力がある。特に活性炭を担体に用いた場合、その表面積の広さから効果的である。また



の反応も起り、一酸化炭素はそのまま、活性炭中へ吸着される。

【0075】3. 第三の発明

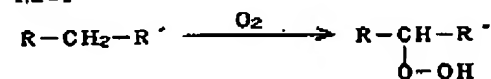
第三の発明に用いられる保護層は図3に示すように脱水剤31を含有する。第三の発明に用いられる保護層3の基材としては、室温で固体のものであれば特に制限はなく、例えばポリオレフィン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド等のポリマー、デュポン社製、商品名：テフロンAFのようなアモルファス状の有機物、アルミや鉛等の金属膜、またはα-Si:α-SiC、α-C、GeOのような無機物を用いることができる。中でもテフロンAFが特に好ましい。また、保護層の作製法としては、特に制限はなく、たとえば塗布法、蒸着法、スピンコート法、スパッタリング、CVD法等を挙げることができるが有機発光材料は熱に弱いので、スピンコート法が好ましい。保護層中に含有させる脱水剤31としては、例えば、塩の無水物（無水硫酸マグネシウム、無水硫酸ナトリウム等）、塩化物（塩化カルシウム、塩化リチウム等）酸化物（酸化カルシウム等）、シリカゲル、ゼオライト、モレキュラーシーブ、活性炭、グラファイト等を用いることができるが、アルカリ金属

22

*いることができる理由を以下説明する。①の場合、表面積の大きい化合物は酸素や有機物分子を吸着する能力がある。②の場合、金属自身、酸素によって酸化されることにより酸素を消費する。また金属、金属塩、金属酸化物は酸素を吸着する能力がある。酸化コバルト(II)の場合は、結晶が酸素を吸収して別の結晶になる反応を利用したものである。③の場合、アルカンやアルケンの存在により、金属は触媒作用を示し、下記式に示すような反応により酸素を消費する。特に無機物に担持された金属の場合、これらの生成物も酸素を吸着して酸素を系外に出すことはないので優れている。

【0072】

【化1】



【0073】

【化2】

またはアルカリ土類金属（ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等）が特に好ましい。脱水剤の含有量は、保護層中、10重量%以下である。10重量%を超えた量の脱水剤は保護層を不安定化させることがある。なお、脱水剤31を含有する保護層3の外側に、さらに、封止層等を設けてもよい。

【0076】4. 第四の発明

第四の発明に用いられる封止層は、図4に示すように、無機組成物44を含有する光または熱硬化性樹脂層43からなる。また、必要に応じてこの封止層4の上に他の封止層を積層してもよい、また、この封止層4の下側に保護層を設けてもよい。無機組成物44としては、金属微粒子、無機酸化物粒子等を挙げることができる。具体的には、アルミナ、シリカガラス、コロイダルシリカ、ホウケイ酸ガラス、β-ユークリプタイト、バリウムガラス、チッ化ケイ素、チッ化ベリリウム、炭化ケイ素等の粒子を挙げることができる。これらの無機組成物は、全封止層に対し50重量%以上95重量%以下の組成比であることが好ましく、60重量%以上85重量%以下の組成比であることがさらに好ましい。光硬化性樹脂としては、特に制限はなく、硬化前の組成として少なくとも、多官能性モノマー、光重合開始剤（光増感剤）、環元剤、重合禁止剤等からなるものが好ましい。光の波長域としては特に制限はないが好ましくは、可視光領域（380～650nm）で反応する成分を含有するの

23

好ましい。封止層4を上記の組成により制御することにより均一な膜を形成し、封止層の硬化（重合）時における収縮率や熱膨張係数を制御することができ、素子に与える応力に伴う劣化を抑制することができる。前述のように、このような無機組成物44を含有する光硬化性樹脂層43からなる封止層4上に他の封止層を積層してもよい。他の封止層としては、例えば酸素バリア層、撥水層、酸素吸着層、吸湿層等を挙げることができる。また、上記光または熱硬化性樹脂は、硬化前は流動性であるために、有機EL素子を設置する状況に応じて背後面の形状をかえて硬化することが可能である。このため、上記の他の封止層を積層する場合も、初めに流動性を有し、かつ適当な処理を行なうことにより固化しうる材料や可撓性を有するフィルムが好ましい。このような光硬化性樹脂または熱硬化性樹脂としては、たとえばブチルゴム系樹脂、スチレンブタジエンゴム系樹脂、クロロブレン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂などを例示することができる。さらに、上記材料は電気絶縁性に優れ、硬化の際に副産物の発生のないものであることが好ましく、このことから特にエポキシ系樹脂、シリコン系樹脂が好ましい。

【0077】5. 第五の発明

第五の発明に用いられる積層体は、図5に示すように、酸素透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{cmHg})$ 以下である有機層22を少なくとも一層設けたものからなる。この有機層22の上又は下側に、さらに耐水性の封止層を積層するのが好ましい。また、この有機層22の下側に保護層を設けてもよい。図5に示す具体例のほか図6及び図7に示す構成であってもよい。酸素透過係数の測定法としては、例えば、高分子化学第16巻第168号（1959）に記載されている方法、J. Polym. Sci. part2A-2 vol.8 p.467（1970）に記載されている方法等を挙げることができる。具体的な材料としては、ポリビニリデンクロライド（商品名：サラン）、ポリビニルクロライド、ポリビニルアルコール、セルロース、セロファン、酢酸纖維等の薄膜を挙げることができる。その成膜法としては、特に制限はなく、蒸着法、重合法、スバツ法、キャスト法、スピニング法を用いることができる。なお、その他の方法として、上記材料からなるフィルムを熱圧着する方法であってもよい。さらに、湿式法（例えばキャスト法、スピニング法）を用いる場合、あらかじめ耐水性耐薬品性の封止層を形成後成膜するのが好ましい。以上、各発明ごとに説明したが、第一から第五までの発明を適宜組み合わせたものであってもよい。

【0078】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

【実施例1】

(13)

特開平7-169567

24

有機EL素子の構造体の作製

25×75×1.1mmのサイズのガラス板（HOYA社製の白板ガラス）を基板として用い、この基板上にITO膜を100nmの厚さで成膜して透明電極とした（以下、ITO膜が成膜された基板を透明支持基板という）。この透明支持基板をイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した後、純水で5分間洗浄し、その後イソプロピルアルコールでリンスした後に乾燥N₂ガスを吹き付けて乾燥させた。最後にUVオゾン洗浄装置（サムコインターナショナル社製）で10分間洗浄した。洗浄後の透明支持基板を市販の真空蒸着装置（日本真空技術社製）の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートにN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン（以下、TPDという）を200mg入れ、また違うモリブデン製抵抗加熱ポートにトリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下、Alq.という）を200mg入れて、真空チャンパー内を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した。

【0079】次いで、TPDを入れた前記抵抗加熱ポートを215～220℃まで加熱して、TPDを蒸着速度0.1～0.3nm/秒で透明支持基板のITO膜上に堆積させて、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。このときの基板温度は室温であった。次いで、正孔注入層が成膜された透明支持基板を基板ホルダーに固定したまま、Alq.を入れたモリブデン製抵抗加熱ポートを275℃まで加熱して、Alq.を蒸着速度0.1～0.2nm/秒で正孔注入層上に堆積させて、膜厚60nmの発光層を成膜した。このときの基板温度も室温であった。次に、マグネシウム（Mg）1gを予め入れておいたモリブデン製抵抗加熱ポートと銀（Ag）500mgを予め入れておいたモリブデン製抵抗加熱ポートとをそれぞれ加熱し、Mgを1.6nm/秒の蒸着速度で蒸着させ、同時にAgを0.1nm/秒の蒸着速度で蒸着させて、MgとAgとの混合金属からなる膜厚160nmの電極（対向電極）を発光層上に設けた。ガラス基板上にITO膜（電極）、正孔注入層、発光層、および対向電極を設けたことで有機EL素子が得られた。なお、この構造体では、ガラス基板上に設けられたITO膜、正孔注入層、発光層、および対向電極により積層構造体が形成されている。ここで、ITO上及びITO上にはないMg:Ag面よりIn圧着により導線を取り出した。この状態でもう一度、真空槽に戻し、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した。

【0080】保護層の形成

真空チャンパー内に酸素を導入して、真空チャンパー内の圧力を $8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ にした。次いで、Mgが入ったモリブデン製抵抗加熱ポート（対向電極作製時のもの）を485℃に加熱して、Mgを0.5nm/秒の蒸着速度で蒸着させるとともに真空チャンパー内の酸素と反応

(14)

特開平7-169567

25

25

させて、積層構造体の外表面に膜厚0.3 μ m(300nm)のMgO膜(保護層)を設けた。

【0081】酸素吸着層・酸素バリアー層の形成
その後再度 1×10^{-4} Paまで減圧してMgを1nm/*

秒の蒸着速度で0.5 μ m酸素吸着層として蒸着した。その後再度上記MgOを同様な方法で酸素バリアー層として0.5 μ m積層成膜した。上記、封止層まで積層後、素子を発光させた。

| 電圧(V) | 電流密度(mA/cm ²) | 輝度(cd/m ²) | 発光効率(lm/w) |
|-------|---------------------------|------------------------|------------|
| 6 | 10.3 | 290 | 1.47 |

なお、発光面内(0.3cm²)には、10倍の拡大像において、無発光点の数は5個しか見あらず、均一性がかなり良好な発光であった。後述する比較例1の結果より、保護層及び封止層の積層により、発光性能及び発光均一性は損なわれていないことがわかった。

※【0082】【実施例2】実施例1のMgO(酸素バリアー層)の上に、さらに第二のくり返し単位としてMg, MgOを同一の方法により同一膜厚で積層した。封止終了後の素子性能は、以下の様に殆ど実施例1と同様であった。

| 電圧(V) | 電流密度(mA/cm ²) | 輝度(cd/m ²) | 発光効率(lm/w) | 無発光点の数 |
|-------|---------------------------|------------------------|------------|--------|
| 6 | 10.0 | 270 | 1.45 | 7個 |

* 以下実施例1と同様、10倍の拡大像にて観察

【0083】【実施例3】実施例1の酸素吸着層のMgの代わりにポリカーボネード樹脂(PC)へのFe微粉末分散膜を以下の手順で100 μ m積層した。Feの平均粒径は5 μ m、分散濃度はPC:Fe=50:30重量%の条件で、CH₂:C1:溶液から浸漬塗布法により成★

2)★膜した。次に酸素バリアー層として高密度ポリエチレン(出光石油化学社製、商品名:440M)を 1×10^{-2} Paの真空中、アルミナるつばに仕込んで真空蒸着法(るつば温度:370℃)により10 μ m積層した。封止終了後の素子性能は以下の通りで、実施例1及び2と同様であった。

| 電圧(V) | 電流密度(mA/cm ²) | 輝度(cd/m ²) | 発光効率(lm/w) | 無発光点の数 |
|-------|---------------------------|------------------------|------------|--------|
| 6 | 10.5 | 287 | 1.43 | 8個 |

【0084】【比較例1】保護層及び封止層(酸素吸着層と酸素バリアー層)を設けなかったこと以外は実施例★

☆1と同様にして有機EL素子を作製した。素子性能は以下の通りであった。

| 電圧(V) | 電流密度(mA/cm ²) | 輝度(cd/m ²) | 発光効率(lm/w) | 無発光点の数 |
|-------|---------------------------|------------------------|------------|--------|
| 6 | 10.6 | 304 | 1.50 | 3個 |

【0085】【比較例2】保護層のみを積層したこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。発光性能◆

◆は、比較例1とほぼ同様であった。

| 電圧(V) | 電流密度(mA/cm ²) | 輝度(cd/m ²) | 発光効率(lm/w) | 無発光点の数 |
|-------|---------------------------|------------------------|------------|--------|
| 6 | 10.5 | 300 | 1.50 | 4個 |

【0086】ダークスポット抑制効果の確認

素子作製終了後、大気中、室温(23℃)にて、定電流連続駆動により発光面の均一性の変化を観測した。素子作製1000時間後無発光点の数は以下のようになっ

た。測定は実施例、比較例と同様10倍の拡大視野にて行った。なお、カッコ内の数字は初期の値から増加した数を示す。

| 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 |
|------|------|------|------|------|
|------|------|------|------|------|

(15)

特開平7-169567

27

28

10 (5) 11 (4) 9 (1) 105 (92) 70 (66)

この結果により酸素吸収層及び酸素バリアー層から成る封止層により有効に、無発光点の発生が抑制されていることがわかった。

【0087】輝度低下抑制効果の確認

*大気中、室温(23℃)にて、初期100cd/m²の輝度から、定電流運転駆動により輝度の変化を測定した。

*

輝度の半減時間(時間) 素子の駆動時間(時間)

| | | |
|------|-------|--------|
| 実施例1 | 4,600 | 15,000 |
| 実施例2 | 9,300 | 20,000 |
| 実施例3 | 7,500 | 17,000 |
| 比較例1 | 212 | 953 |
| 比較例2 | 508 | 12,000 |

酸素吸収層及び酸素バリアー層から成る封止層により、輝度の低下が有効に抑えられることがわかった。

【0088】[実施例4]

有機EL素子の構造体の作製

25mm×75mm×1.1mmのサイズガラス基板にITO電極を100nmの厚さで成膜したものを透明支持基板とした。これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した後、純水で30分間洗浄し最後に再びイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した。そしてこの透明支持基板を市販の真空蒸着装置(日本真空技術社製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、また違うモリブデン製抵抗加熱ポートにトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq₃)を200mg入れ真空チャンバー内を1×10⁻⁴Paまで減圧した。その後TPD入りの前記ポート215~220℃まで加熱しTPDを蒸着速度0.1~0.3nm/秒で基板の上に堆積させ、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。このときの基板温度は室温であった。これを真空腔から取り出すことなく正孔注入層の上に、もう一つのポートよりAlq₃を発光層として60nm積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が275℃で蒸着速度が0.1~0.2nm、基板温度は室温であった。次に、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム1gを入れ、また別のモリブデン製抵抗加熱ポートにインジウム500mgをいれた。その後真空腔を2×10⁻⁴Paまで減圧してインジウムを0.03~0.08nm/秒の蒸着速度で蒸着させ同時に抵抗加熱法によりもう一方のモリブデン製ポートからマグネシウムを1.7~2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着した。マグネシウム、インジウムのポート温度は、それぞれ500℃、800℃程度であった。以上の条件でマグネシウムとインジウムの混

合金層電極を発光層のうえに150nm積層蒸着し対向電極とした。ITO/TPD/Alq₃/Mg:Inの素子構成の有機EL素子の構造体が出来た。この有機EL素子の初期性能は電圧7V、電流密度3.6mA/cm²、輝度105cd/m²で電力変換効率1.3lm/Wであった。

【0089】保護封止層の形成

住友スリーエム社製、商品名:フロリナートFC-48、100mlに、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールとの無定形共重合体粉末(デュボン社製、商品名:テフロンAFNo.1600)50gを溶解させた溶液を窒素ガスを流通させたグローボックスにいれ、白金5重量%を担持した活性炭(和光純薬社製)1gを乳鉢で粉体にした後、加えて攪拌分散した。次に、この溶液を上記の構造体に塗布してキャスト膜を作製し保護封止層とした(膜厚10ミクロン)。

【0090】[実施例5] イソオクタン0.01gをエーテル5mlに溶かした溶液にパラジウム0.1重量%担持活性炭1gを加えて含浸させた後、窒素ガスを流通させた焼成炉で100℃30分間乾燥させ、乳鉢で粉体にした後、窒素ガスを流通させたグローボックス中でデュボン社製テフロンAFNo.1600、50gを溶解させた住友スリーエム社製フロリナートFC-43、溶液140mlに加え、攪拌分散した。次に、この溶液を実施例4で用いた構造体に塗布してキャスト膜を作製し保護封止層とした(膜厚0.2ミリ)。

【0091】[実施例6] 住友スリーエム社製、商品名:フロリナートFC-43、100mlにデュボン社製テフロンAFNo.1600、50gを溶解させた溶液に一酸化コバルト(II)の粉末0.5gを実施例4と同様の方法で分散させ、この溶液を実施例4で用いた構造体に塗布してキャスト膜を作製し保護封止層とした(膜厚0.5ミリ)。

(16)

特開平7-169567

29

【0092】【実施例7】シュウ酸バナジウム0.1gを蒸留水10mlに溶解させ、活性アルミナ（和光純薬社製、商品名：ワコーゲルQ-50）10gを加えて攪拌し、蒸発皿で乾固させた後、電気炉に入れ、600℃で2時間に加熱した。得られた黄色粉末を、窒素ガスを流通させたグローボックス中で50℃に加熱したパラフィン（m. p. = 42~44℃）に加えて混練した。この溶液を実施例4で用いた構造体に塗布し、放冷して厚膜を作製し保護封止層とした（膜厚約1ミリ）。

【0093】【比較例3】住友スリーエム社製フロリナートFC-43、100mlにテトラフオロエチレンとパーフルオロ-2、2-ジメチル-1, 3-ジオキソールとの無定形共重合体粉末（デュボン社製、商品名：テ*

30

*フロンAFNo. 1600）50gを溶解させた溶液を窒素ガスを流通させたグローボックスにいれ、この溶液を実施例4で用いた構造体に塗布してキャスト膜を作製し保護封止層とした（膜厚10ミクロン）。

【0094】【比較例4】窒素ガスを流通させたグローボックス中で50℃に加熱したパラフィン（m. p. = 42~44℃）を実施例4で用いた構造体に塗布し、放冷して厚膜を作製し保護封止層とした（膜厚約1ミリ）。実施例4~7および比較例3~4の有機EL素子を窒素ガスを流通させたグローボックス中で、初期輝度100cd/m²で定電流連続駆動および1ヶ月毎の非定常駆動を行った。

| | 連 続 駆 動 | | 1ヶ月毎の非定常駆動 (保存寿命) |
|------|---------|------------|----------------------|
| | 半減寿命 | 破壊寿命 | |
| 実施例4 | 4,500時間 | 20,000時間以上 | 12ヶ月後変化なし |
| 実施例5 | 5,000時間 | 20,000時間以上 | 12ヶ月後変化なし |
| 実施例6 | 4,000時間 | 20,000時間以上 | 12ヶ月後変化なし |
| 実施例7 | 8,000時間 | 10,000時間以上 | 12ヶ月後変化なし |
| 比較例3 | 150時間 | 2,000時間以上 | 1ヶ月後 ダークスポット発生 |
| 比較例4 | 150時間 | 1,000時間以上 | 1ヶ月後 ダークスポット発生 |

このように単に保護封止層をつけるよりも、その中に脱酸素剤等を含有させることにより半減寿命、破壊寿命、保存寿命の延長に効果がみられた。

【0095】【実施例8】

有機EL素子の構造体の作製

基板ガラスに1000ÅのITO（酸化インジウム-酸化錫）膜を形成した透明電極付きガラス基板（松崎真空社製）をアセトン中で超音波洗浄し、次いで、エタノール中で煮沸処理した。さらに、空気組成のプラズマ処理をした。この表面処理した透明電極付きガラス基板を真空装置にセットし、 5×10^{-8} torrの真空度でN, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（以下TPDという）を200Å蒸着し、引続きTPDと8-オキシキノリンのアルミニウム錯体（以下Alq³という）との成分が連続して変化する濃度勾配を持つ部分（傾斜構造部）100Åを形成し、引き続きAlq³を200Å蒸着した。さらに、マグネシウム（Mg）と銀（Ag）を10:1の原子比で200nm共蒸着して有機EL素子の構造体を作製した。

【0096】保護層の形成

次に、住友スリーエム社製フロリナートFC-72中に、デュボン社製テフロンAFNo. 1600、とマグ

ネシウム粉末を重量比で100:1になるような比で分散させ、これをスポンジを用いて得られた構造体上に静かに塗布し、乾くのを待って数回同じ操作を繰り返して保護層を形成した。以上の操作は全て窒素雰囲気で行った。このようにして作成した有機EL素子は完全固体素子であるため取り扱い易く、液漏れの心配もない。また、この素子を室温、空气中に放置したところ、半年後、直流電圧をかけたところ、均一に発光し素子に欠陥を生じなかった。

【0097】【比較例5】実施例8の素子の保護層にマグネシウム粉末を添加しないこと以外は全く同じ操作で素子を作製し、空气中に放置した素子を発光させたところ1ヶ月で素子の表面に肉眼でも見える大きさの黒い欠陥が多数生じた。

【0098】【実施例9】実施例8で用いた脱水剤としてのマグネシウムをモレキュラーシーブ4A（広島和光社製）に代えた以外は同様にして素子を作製した。その結果、4ヶ月間素子に欠陥が生じなかった。

【0099】【実施例10】実施例8で用いた脱水剤としてのマグネシウムを無水硫酸マグネシウム（広島和光社製）に代えた以外は同様にして素子を作製した。その結果、3ヶ月間素子に欠陥が生じなかった。

(17)

特開平7-169567

32

32

| 脱水剤 | 性能* |
|---------------------|----------------|
| Mg | 6ヶ月間欠陥なし 実施例8 |
| モレキュラーシーブ4A | 4ヶ月間欠陥なし 実施例9 |
| 無水MgSO ₄ | 3ヶ月間欠陥なし 実施例10 |
| なし | 1ヶ月で欠陥生成 比較例5 |

なお、性能は直流電圧10Vを印加した時の発光面の状態を観察した。

【0100】[実施例11]

有機EL素子の構造体の作製

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法により10nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板をイソプロピルアルコール中にて5分間洗浄後に、純水中で5分間超音波洗浄を行ない、さらにUVオゾン洗浄を5分間行なった。このUVオゾン洗浄には、株式会社サムコインターナショナル研究所製の装置を用いた。この透明支持基板を市販の蒸着装置（日本真空技術社製）の基板ホルダに固定して、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN、N'-ビス（3-メチルフェニル）-N，N'-ジフェニル[1，1'-ビフェニル]-4，4'-ジアニリン（TPD）を200mg入れ、また違うモリブデン製ポートに4，4'-ビス（2，2'-ジフェニルピニル）ビフェニル（DPVBI）を200mg入れて真空槽を1×10⁻⁴Paまで減圧した。その後、TPD入りの上記ポートを215〜220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1〜0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。このときの基板温度は室温であった。これを真空槽から取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDPVBIを発光層として40nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が240℃であり、蒸着速度は0.1〜0.3nm/秒、基板温度は室温であった。これを真空槽から取り出して、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダに固定した。次に、モリブデン製ポートにトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq₃）を200mg入れて真空槽に装着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1g入れ、また違うタングステン製のバスケットに銀ワイヤを500mg入れ蒸着した。その後、真空槽を1×10⁻⁴Paまで減圧してから、Alq₃の入ったポートを230℃まで加熱し、Alq₃を0.01〜0.03nm/秒の蒸着速度で20nm蒸着した。さらに、銀を0.01nm/秒の蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンポートからマグネシウムを1.4nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に150nmの厚さで積層蒸着し、対向電極とした。この素

子の構造体を乾燥室中にて、0Vから10V、0Vから10Vへ0.5V間隔で5秒ずつで印加し、エージングを行なった。

【00101】封止層の形成

次に、封止層として可視光硬化型接着剤（東亜合成化学工業社製商品名アロンタイトVL）へ平均粒径1μmのシリカガラス（触媒化成社製）を70重量%の比率で混合した。この封止層を上記作製の素子の構造体の有機多層部及び電極を覆うように滴下し、太陽光により硬化させ、厚さ1mmの封止層を形成した。

【0102】[比較例6] 実施例11と同じ構成、工程で素子の構造体を作製した。封止層として東亜合成化学工業社製、商品名アロンタイトVLを用い、構造体の上に実施例11と同じ条件で封止層を形成した。実施例11及び比較例6の封止した素子をそれぞれ50個ずつ作製したところ、封止によりショート、または機械的破壊により全く発光性能をもたなくなった素子は実施例11では5個、比較例6では40個であった。また、実施例11及び比較例6の封止した素子をそれぞれ10個ずつ耐久試験装置（タバエスベック社製SH-220）内に設置し、温度を25℃→60℃を30分、60℃→25℃を30分変化させる熱サイクルを10回繰り返す熱サイクル耐久試験を行なった。この結果、まったく発光性能を持たなくなった素子は実施例11で2個、比較例6で7個あった。上記二つの試験結果より、明らかに実施例11は比較例6に比べて作製時の歩留まりの向上、熱サイクルに対する耐久性の向上がみられた。

【0103】[実施例12]

有機EL素子の構造体の作製

基板ガラスに1000ÅのITO（酸化インジウム-酸化錫）膜を形成した透明電極付きガラス基板（ジオマテック社製）をアセトン中で超音波洗浄し、次いで、UV洗浄装置（株式会社サムコインターナショナル研究所社製UV-300）にて洗浄した。この表面処理した透明電極付きガラス基板を真空装置にセットし、5×10⁻⁶torrの真空度でN，N'-（3-メチルフェニル）-1，1'-ビフェニル-4，4'-ジアニリン（TPD）を600Å蒸着し、引続き8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム錯体Alq₃を500Å蒸着した。さらに、マグネシウム（Mg）と銀（Ag）を10:1の原子比で2000Å共蒸着し有機EL素子の構造体を作製した。

33

【0104】積層体の形成

この素子の構造体を真空中 (10^{-4} torr 以下) にて、この素子の構造体上に旭化成社製、商品名：サランラップ (サランラップの酸素透過係数は 5.3×10^{-13} cc・cm/cm²・s・(cmHg)) をかぶせ、素子の構造体の端の部分熱プレス (180℃、10秒) した。以上のように作製した素子を下記の評価条件下にて初期輝度 100 cd/m^2 にて定電流駆動した。

【0105】【比較例7】実施例12で用いた構造体をその上に積層体を形成することなく、初期輝度 100 cd/m^2 にて定電流駆動で下記の評価条件下にて連続駆動した。両者500時間連続駆動後、素子内の発光面積は実施例12の場合 3.95 cm^2 に対し、比較例7の場合 2 cm^2 であった。評価条件は25℃乾燥空気 (純度99.99%以上の酸素と窒素の1:4の混合気体) 中 (ガラスケース内) で駆動した。その結果、実施例12に示すように、封止することで無発光領域の発生を抑制する効果がみられた。

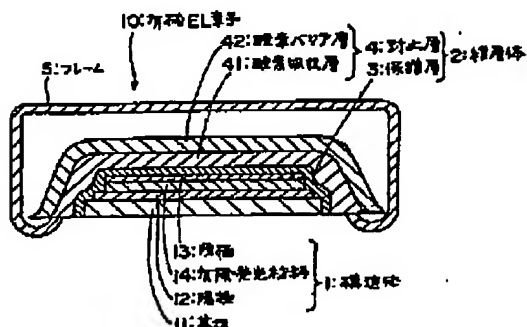
【0106】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の第一〜第三、及び第五の発明によれば酸素や水分による発光特性の劣化を防止して、長期に亘って安定な発光特性を維持することができ、長寿命の有機EL素子を提供することができる。また、本発明の第四の発明によれば、温度サイクルによる素子の機械的劣化を防止して長期に亘って安定な発光特性を維持することができ長寿命の有機EL素子を提供することができる。さらに、第一〜第五の発明を適宜組み合わせることによって酸素、水分、温度サイクル等による素子の劣化を防止して、さらに品質の優れた長寿命の有機EL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の、第一の発明の具体例を模式的に示す断面図である。

【図1】



(18)

特開平7-169567

34

【図2】本発明の、第二の発明の具体例を模式的に示す断面図である。

【図3】本発明の、第三の発明の具体例を模式的に示す断面図である。

【図4】本発明の、第四の発明の具体例を模式的に示す断面図である。

【図5】本発明の、第五の発明の具体例を模式的に示す断面図である。

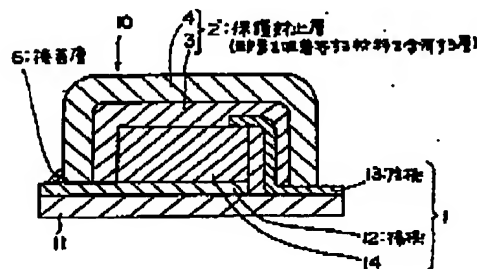
【図6】本発明の、第五の発明の他の具体例を模式的に示す断面図である。

【図7】本発明の、第五の発明の他の具体例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1...構造体
- 10...有機EL素子
- 11...基板
- 12...基板
- 13...陰極
- 14...有機発光材料
- 2...積層体
- 2'...保護封止層
- 21...酸化透過係数が 1×10^{-13} cc・cm/cm²・s・(cmHg) の有機層
- 3...保護層
- 31...脱水剤
- 4...封止剤
- 41...酸素吸収層
- 42...酸素バリア層
- 43...光または熱硬化性樹脂層
- 44...無機組成物
- 5...フレーム (ガラスまたは樹脂製)
- 6...接着層
- 7...封止基板
- 8...固体ケース

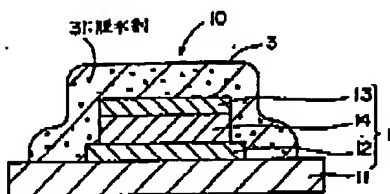
【図2】



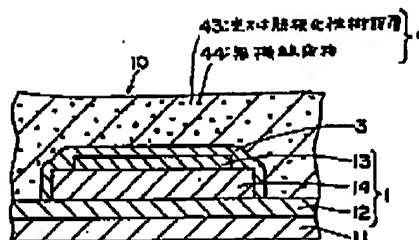
(19)

特開平7-169667

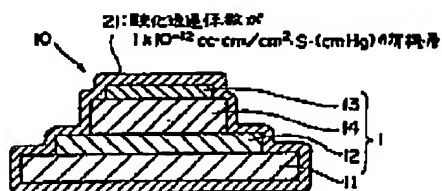
【図3】



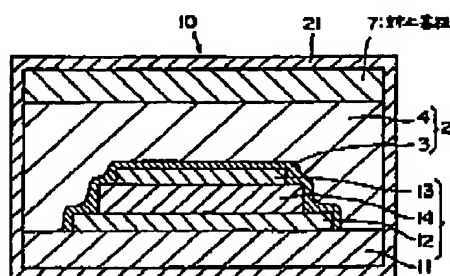
【図4】



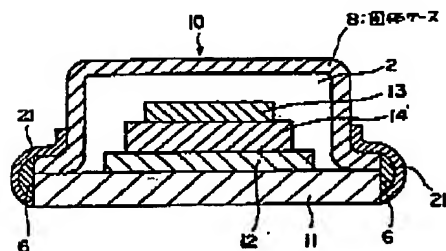
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 浩昭
千葉県袖ヶ浦市上京1280番地 出光興産株
式会社内

(72)発明者 川村 久幸
千葉県袖ヶ浦市上京1280番地 出光興産株
式会社内